

Institut für Reaktorwerkstoffe
KERNFORSCHUNGSANLAGE JÜLICH
des Landes Nordrhein-Westfalen-e.V.

**Die Bestimmung des O/U-Verhältnisses
in überstöchiometrischem UO_{2+x}**

von
H. Nickel

Berichte der Kernforschungsanlage Jülich - Nr. 423

Institut für Reaktorwerkstoffe Jül - 423 - RW

DOK.: Uranium Dioxides - Analysis

DK.: 546.791 - 31:543.84

Zu beziehen durch: ZENTRALBIBLIOTHEK der Kernforschungsanlage Jülich
Jülich, Bundesrepublik Deutschland

Die Bestimmung des O/U-Verhältnisses in überstöchiometrischem UO_{2+x} *

H. NICKEL

Kernforschungsanlage Jülich, Institut für Reaktorwerkstoffe

Eingegangen am 8. März 1966

Zusammenfassung. Die vorliegende Arbeit hat die Bestimmung des O/U-Verhältnisses in überstöchiometrischem UO_2 zum Thema. Nach der Diskussion in der Literatur beschriebener Analysemethoden wird über ein neues Verfahren zur Ermittlung der O/U-Kenngröße berichtet. Es beruht darauf, daß das UO_{2+x} mit Graphit bei Temperaturen $> 900^\circ\text{C}$ unter Abgabe von CO_2 zu stöchiometrischem UO_2 reduziert wird. Das Reaktionsgemisch wird dabei im trockenen Argonstrom erhitzt, das gebildete CO_2 kontinuierlich auf coulometrischem Wege gemessen und daraus das O/U-Verhältnis errechnet.

Durch Röntgenbeugung wird die Vollständigkeit der Reduktion bestätigt. Daneben wird eingehend die mögliche Beeinflussung des O/U-Ergebnisses durch die Boudouard-Reaktion diskutiert. Dabei ergibt sich, daß die coulometrische Methode nicht nur zur genauen Bestimmung der O/U-Kenngröße geeignet ist, sondern auch bei der Herstellung stöchiometrischer Urancarbide nach dem Oxidverfahren eingesetzt werden kann.

Nach dieser Methode läßt sich der x -Wert im UO_{2+x} für $0 \leq x \leq 0,33$ mit einer Standardabweichung von etwa $\pm 0,001$ bestimmen.

Summary. The present work deals with the determination of the O/U-ratio in UO_{2+x} . After discussion of published analytical methods a new method for the determination of the O/U-ratio is discussed. The method is based on the fact that the UO_{2+x} -phase is reduced to UO_2 by graphite at temperatures above 900°C with simultaneous formation of CO_2 . The reaction mixture is heated in a stream of dry argon and the formed CO_2 is continuously measured by coulometric analysis; from these results the O/U-ratio can be calculated.

The completeness of the reduction is confirmed by X-ray diffraction. Moreover the possible influence of the Boudouard-reaction on the results of O/U determination is discussed in detail. It results from this discussion that the coulometric method is not only valid for the accurate determination of the O/U-ratio but that it is also useful for the production of stoichiometric uranium carbides by the oxides process.

By this method the x -value for the UO_{2+x} -phase can be determined for values of x comprised between $0 \leq x \leq 0,33$ with a standard deviation of about ± 0.001 .

1. Einleitung

In den in neuerer Zeit entwickelten und projektierten Leistungsreaktoren kommen fast ausschließlich keramische Brennstoffe zum Einsatz. Unter diesen nimmt das Urandioxid eine Sonderstellung ein. Es hat die Eigenschaft, bereits bei Zimmertemperaturen zusätzlichen Sauerstoff in das Gitter aufzunehmen, so daß

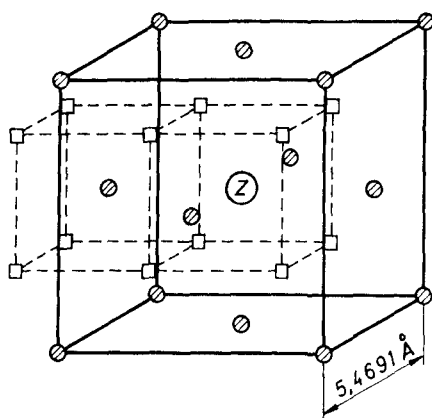
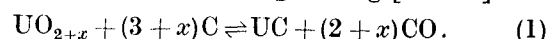


Abb. 1. CaF_2 -Struktur des UO_2 -Gitters (● U-Atom, □ O-Atom, ○ Überschuß-Sauerstoff)

meistens ein überstöchiometrisches UO_{2+x} vorliegt [1, 2]. Die Geschwindigkeit dieser Sauerstoffzunahme ist stark von der Herstellungsmethode, den Korn- und Teilchengrößen sowie den Oberflächen und Porositäten der UO_2 -Pulver bzw. Pellets abhängig. So wird z. B. unter Normalbedingungen pulverförmiges UO_2 mit einer Teilchengröße $< 0,1 \mu$ bereits in einem Monat bis zum $\text{UO}_{2,25}$ (U_4O_9) oxidiert [3, 4], während das bei 300°C aus Uranyloxalat hergestellte UO_2 sogar in $\text{UO}_{2,5}$ ($=\text{U}_2\text{O}_5$) übergeht [5]. Größere UO_2 -Pulver (1μ) sind unter ähnlichen Bedingungen allerdings

wesentlich weniger oxydationsempfindlich [6]. Das Gitter des Urandioxids zeigt CaF_2 -Struktur. Die Sauerstoffionen sind in einem kubischen Gitter mit der halben Kantenlänge der Elementarzelle eingeordnet. Im Zentrum jeder zweiten dieser Sauerstoffzellen befindet sich ein Uranion. In die nicht besetzten Zentren (in Abb. 1 mit Z bezeichnet) kann ohne Änderung der Gitterstruktur der Überschußsauerstoff bis zur Zusammensetzung von U_4O_9 auf den Zwischengitterplätzen aufgenommen werden [1, 7]. Bei höheren Temperaturen führt die Oxydation zum U_3O_8 , von dem neben einer orthorhombischen, einer einfachen hexagonalen und einer trigonalen Struktur noch eine weitere aus zwei ineinander gestellten hexagonalen Strukturen bekannt ist [1, 8]. Die Oxydation verläuft dabei über zwei Stufen. Durch Sauerstoffdiffusion werden bis zu einer Temperatur von 250°C das kubische U_4O_9 und das tetragonale U_3O_7 gebildet [9]; bei weiterer Temperaturerhöhung entsteht durch Keimbildung und Kornwachstum das U_3O_8 [10]. Dieses U_3O_8 ist nur bis zu etwa 800°C stabil; bei höheren Temperaturen geht es unter Sauerstoffabspaltung in ein U_3O_{8-x} über [7].

Da das O/U-Verhältnis der Uranoxide eine Reihe von physikalischen und technologischen Eigenschaften, wie Dichte, Wärmeleitfähigkeit, Sinterverhalten, Spaltgasrückhaltung etc. beeinflusst [1], ist eine genaue Kenntnis unerlässlich. Das O/U-Verhältnis ist darüber hinaus für das Gelingen der Herstellung von stöchiometrischem Urancarbid aus UO_2 und Kohle gemäß nachfolgender Gleichung wichtig [11–13]:



2. Die Bestimmung des überstöchiometrischen Sauerstoffgehaltes im UO_{2+x}

Zur Bestimmung der O/U-Kenngröße stehen eine Reihe von Methoden zur Verfügung. Man unterscheidet im wesentlichen zwischen röntgenographischen und chemischen O/U-Bestimmungsverfahren.

* Die vorstehende Arbeit ist entstanden im Rahmen des THTR-Assoziationsvertrages zwischen Europäischer Atomgemeinschaft, Brown Boveri/Krupp Reaktorbau GmbH und Kernforschungsanlage Jülich des Landes Nordrhein Westfalen e. V.

2.1. Röntgenographische Methoden

Das Prinzip der O/U-Analyse durch Röntgenbeugung beruht darauf, daß zwischen $\text{UO}_{2,0}$ und etwa $\text{UO}_{2,25}$ mit steigendem x -Wert der Gitterparameter a_0 annähernd linear abnimmt, und zwar von $5,4691 \pm 0,0005 \text{ \AA}$ bei reinem UO_2 bis $5,4407 \pm 0,0005 \text{ \AA}$ bei $\text{UO}_{2,25}$ [1]. An Hand empirischer Beziehungen lassen sich aus den gemessenen Gitterkonstanten die jeweiligen UO_{2+x} -Zusammensetzungen ermitteln.

Nach den Untersuchungen von PERIO [14, 15] liegen die O/U-Werte aus Röntgendaten bis zum $\text{UO}_{2,2}$ niedriger als die vergleichbaren Ergebnisse, die nach der Oxydationsmethode gemessen wurden. Das aus der Gitterkonstante berechnete O/U-Verhältnis ergibt sich hierbei aus folgender Beziehung:

$$x = \frac{5,457 - a_0}{0,12} \quad (a_0 \text{ in \AA-Einheiten}).$$

Auf gute Übereinstimmung zwischen röntgenographisch und gravimetrisch ermittelten x -Werten weisen die Ergebnisse von OSIKA [16] hin. Wie bereits betont, besteht nach einer Reihe von Arbeiten [14–18] eine lineare Abnahme der Gitterkonstanten vom stöchiometrischen UO_2 bis zum U_4O_9 durch den Einbau von Überschußsauerstoff in Zwischengitter-Positionen. Neuere Untersuchungen [19–21] deuten aber darauf hin, daß sich die Struktur von U_4O_9 nicht durch einfache Kontraktion des UO_2 -Gitters erklären läßt. Auf Grund röntgenographischer Ergebnisse, die an abgeschreckten Proben erhalten wurden, wird zwischen UO_{2+x} und U_4O_{9-y} unterschieden [21]. Danach läßt sich die Gitterkonstante als Funktion des überstöchiometrischen Sauerstoffgehaltes durch folgende zwei Geraden mit unterschiedlicher Steigung darstellen:

$$\text{für } \text{UO}_{2+x}; \quad x = \frac{5,4705 - a_0}{0,094} \quad 0 \leq x \leq 0,125,$$

$$\text{für } \text{U}_4\text{O}_{9-y}; \quad y = \frac{a_0 - 5,4423}{0,029} \quad 0 \leq y \leq 0,31.$$

Beim UO_{2+x} spricht man von Zwischengittersauerstoff, beim U_4O_{9-y} von Sauerstoffleerstellen. Nach den Röntgendaten [20] und aus Messungen der partiellen molaren freien Energie des Sauerstoffs in UO_{2+x} [23, 24] muß man bei $\text{UO}_{2,125}$ eine Unstetigkeit in der Abhängigkeit der Gitterkonstanten vom Gehalt an überstöchiometrischem Sauerstoff annehmen.

Zusammenfassend läßt sich über die Bestimmung des O/U-Verhältnisses nach der Röntgenmethode feststellen: Mit jeder der angeführten Formeln kann man den x -Wert mit einer größeren Genauigkeit als 0,01 bestimmen. Die x -Werte aus den verschiedenen Formeln differieren aber beträchtlich voneinander [8].

Von Nachteil ist außerdem, daß die Röntgenmethode nur für die engen Einphasengebiete anwendbar ist.

2.2. Chemische Methoden

2.2.1. Oxydations- und Reduktionsmethode. Bei den chemischen Verfahren zur Bestimmung des O/U-Verhältnisses im UO_{2+x} wird wegen ihrer Einfachheit vor allem die Oxydationsmethode [8, 14, 15, 25–29] verwendet. Das pulverförmige Urandioxid wird hierbei durch mehrstündiges Erhitzen im trockenen Luftstrom zum U_3O_8 ($\text{UO}_{2,667}$) oxydiert. Die angegebenen Glühtemperaturen variieren zwischen 650 und 800°C.

Für dieses Verfahren wird eine Standardabweichung von $\pm 0,003$ [14, 15], $\pm 0,004$ [26] bzw. $\pm 0,005$ [27] angegeben.

Auf den Vorteil der einfachen Handhabung der Methode wurde bereits hingewiesen. Als Fehlerquellen sind zu nennen: 1. Die Wasserabsorption von UO_{2+x} [14, 15]; zu einer genauen Ermittlung des O/U-Verhältnisses muß gleichzeitig eine H_2O -Bestimmung durchgeführt werden, wodurch eine zusätzliche Fehlermöglichkeit gegeben ist. 2. Eine Nichtstöchiometrie des U_3O_8 [8, 28]; aus Oxydationsversuchen ist bekannt, daß als Endprodukt bei einer Glühung von Urandioxid nicht immer stöchiometrisches U_3O_8 erhalten wird, sondern auf Grund der Phasenbreite dieses Oxids ein vom Sauerstoffpartialdruck abhängiges Oxidgemisch entsteht. 3. Eine zu hohe Glühtemperatur; beim Erhitzen in der Luft auf $> 800^\circ \text{C}$ wird bereits Sauerstoff abgegeben [7].

Beim Reduktionsverfahren [22, 26, 27, 30] wird das UO_{2+x} mit Wasserstoff zum stöchiometrischen UO_2 reduziert und das O/U-Verhältnis aus dem entstehenden H_2O errechnet. Während BRIGHT u. Mitarb. [26] das durch Reduktion im getrockneten H_2 -Strom bei 900°C gebildete Wasser gewichtsanalytisch bestimmen, messen ROBERTS und HARPER [30] den H_2O -Dampf manometrisch. Nach BRIGHT u. Mitarb. [26] führen Oxydations- und Reduktionsmethode zu gut übereinstimmenden Werten; die Standardabweichung betrug für $0 \leq x \leq 0,2$ in beiden Verfahren $\pm 0,004$.

2.2.2. Elektrochemische und maßanalytische Methoden.

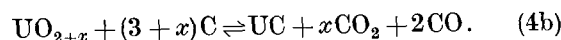
Durch den Einbau des Überschußsauerstoffs in das UO_2 -Gitter wird das U(IV) in die höhere U(VI)-Oxydationsstufe überführt [31]. Die Änderung der Urankonzentration beträgt zwischen UO_2 und UO_3 nur 4,93 Gew.-%, während vergleichsweise die U(IV)- bzw. U(VI)-Konzentration zwischen 0 und 88,15% bzw. 83,22% variieren. Dieser Vorteil wird bei den elektrochemischen- und maßanalytischen Verfahren ausgenutzt, bei denen das O/U-Verhältnis aus den bestimmten U(VI)- bzw. U(IV)-Konzentrationen ermittelt wird. Hierzu wird das Oxid meistens in einem Gemisch aus H_3PO_4 und anderen Mineralsäuren unter Schutzgasatmosphäre gelöst. Die Analyse des U(VI)-Gehaltes erfolgt entweder polarographisch [30, 32, 38] oder durch Titration mit $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, nach vorheriger Reduktion des U(VI) durch Ti(III)- bzw. Cr(II)-Ionen [8, 28, 32, 33, 39, 40]. Weiterhin besteht die Möglichkeit einer coulometrischen Titration mit kontrolliertem Potential [41]. Coulometrisch [42] und durch direkte Titration mit $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ -Standard-Lösung [32] läßt sich auch der U(IV)-Gehalt bestimmen. Die erreichbare Genauigkeit ist aus den Standardabweichungen zu entnehmen; für die polarographische U(VI)-Analyse [32, 34, 35] wird in den Bereichen bis zu $\text{UO}_{2,10}$ ein σ von $\pm 0,001$ bis $\pm 0,004$ angegeben, während bei der coulometrischen Titration [41] im gleichen Bereich sogar ein σ von $\pm 0,0003$ erreicht wurde. Bei der potentiometrischen Titration [8] erhielt man für den Wert von O/U einen relativen Fehler von etwa $\pm 2\%$.

Ein Vergleich der Ergebnisse, die potentiometrisch und nach dem Oxydationsverfahren ermittelt wurden, zeigte, daß die erstere Methode immer zu höheren x -Werten führt [8, 29]. Als mögliche Ursache werden diskutiert: 1. Nichtstöchiometrie des U_3O_8 ; 2. Zusätz-

liche Autoxydation von Uran während des Lösungsvorganges; diese Fehlerquelle dürfte sich vermutlich bei sämtlichen naßchemischen O/U-Bestimmungsverfahren nicht vollständig ausschalten lassen.

2.2.3. Weitere Methoden. Zur Analyse kleiner x -Werte in UO_2 -Einkristallen benutzt SACHSE [43] eine modifizierte Bunsenmethode. Durch volumetrische Messung des bei der Reaktion von UO_{2+x} mit BF_3 entstandenen Sauerstoffs wird in einer anderen Arbeit [44] die Zusammensetzung der Uranoxide analysiert. Auch durch Messung der magnetischen Eigenschaften läßt sich im UO_{2+x} das O/U-Verhältnis bestimmen. Nahe dem stöchiometrischen UO_2 zeigt das Oxid einen antiferromagnetischen Übergang der mit der Einlagerung von Sauerstoff abgeschwächt wird [32].

Der bisher in Gl. (1) allgemein diskutierte Reaktionsablauf ist also entsprechend folgender Summenformel zu korrigieren:



Dieses Reaktionsgeschehen dient als Grundlage unserer O/U-Bestimmungsmethode. Das zu untersuchende überstöchiometrische Oxid wird mit 3 bzw. 10 Äquivalenten Kohlenstoff vermischt, zu Stäbchen verpreßt und in einem Quarzrohr im getrockneten Argonstrom stufenweise auf 1000°C erhitzt. Das bei der Reduktion entstehende CO_2 wird kontinuierlich coulometrisch bestimmt. Der H_2O -Gehalt der Probe wird bei der ersten Temperaturstufe (400°C) entbunden und an $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ adsorbiert. In Abb. 2 ist die Bestimmungsschaltung schematisch aufgezeichnet. Die

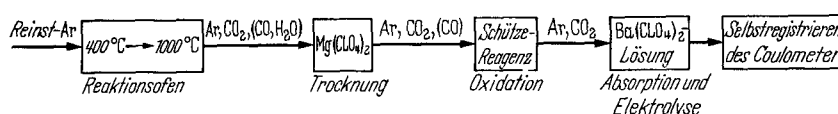
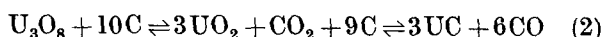


Abb. 2. Schematische Darstellung der Apparatur zur Bestimmung des O/U-Verhältnisses

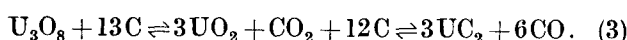
3. Experimentelle Untersuchungen und Diskussion der Ergebnisse

Um den Reaktionsablauf bei der Herstellung von stöchiometrischem Uranmonocarbide verfolgen zu können, sowie zur Untersuchung der Systeme U-C-O und U-C-N aus UO_2 bzw. U_3O_8 und Graphit im Argon- oder Stickstoffstrom war es erforderlich, kontinuierlich den CO-Partialdruck zu messen. Dazu verwendeten wir ein Verfahren, das als Trärgasmethode zur Bestimmung von Sauerstoff im Stahl [45, 46] und anderen Festkörpern, wie z. B. auch in Urancarbiden bekannt ist [47, 48]. Es beruht darauf, daß das bei der thermochemischen Reaktion entstehende CO durch das Ar bzw. N_2 -Trärgas kontinuierlich aus dem Reaktionsofen entfernt, an Schütze-Reagenz zu CO_2 oxydiert und nach Absorption in einer basischen Bariumperchloratlösung coulometrisch bestimmt wird.

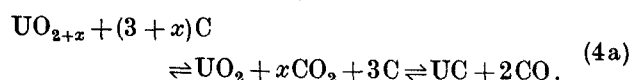
Werden bei der Carbidgeherstellung U_3O_8 und Graphit als Ausgangsstoffe verwendet, so fällt beim Erhitzen im Vakuum auf, daß zwischen 600 und 1000°C und zwischen 1300 und 1800°C deutliche Gasentwicklung zu beobachten ist. Das bedeutet, daß der Carburierungsprozeß in zwei Stufen stattfindet. Wie sich aus eigenen Untersuchungen und den Ergebnissen anderer Autoren [49–51] ergab, wird dabei im niedrigen Temperaturbereich das U_3O_8 unter Bildung von CO_2 zum stöchiometrischen UO_2 reduziert, das bis zu Temperaturen $>1300^\circ\text{C}$ völlig stabil ist und erst dann zum UC bzw. UC_2 reagiert. Formal läßt sich der gesamte Reaktionsvorgang wie folgt darstellen:



oder



Entsprechend verläuft der Carburierungsprozeß, wenn von überstöchiometrischem Urandioxid ausgegangen wird. In der ersten Stufe wird ebenfalls das UO_{2+x} gemäß Gl. (4a) zum $\text{UO}_{2,0}$ reduziert.



Gesamtaufheizdauer von 400 bis 1000°C beträgt 20 min, beim U_3O_8 mindestens 30 min. Obwohl der Reduktionsvorgang außerordentlich kurzzeitig abläuft, ist eine schnelle Aufheizung zu vermeiden, da sonst die Boudouard-Reaktion [Gl. (5)] einsetzt und das Ergebnis korrigiert werden muß. Wie später gezeigt wird, entsteht bei hohen Kohlenstoff-Gehalten unter den verwendeten Arbeitsbedingungen auch eine gewisse Menge CO.

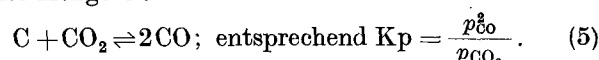


Tabelle 1

$T [^\circ\text{K}]$	500	1000	1200	1400
$p_{\text{CO}} [\text{Atm}]$	0,001	0,14	0,71	0,985

In Tabelle 1 sind die Gleichgewichtspartialdrucke und die ihnen entsprechenden Temperaturen $[^\circ\text{K}]$ enthalten, die sich unter der Bedingung $p_{\text{CO}} + p_{\text{CO}_2} = 1 \text{ Atm}$ einstellen. Bevor jedoch auf den Einfluß der Boudouard-Reaktion auf unsere O/U-Bestimmungsmethode eingegangen wird, soll die Frage nach dem Reduktionsprozeß diskutiert werden. Da es sich hierbei um eine ausgesprochene Festkörperreaktion handelt, wird die Geschwindigkeit der Reduktion durch das Diffusionsverhalten der Partner bestimmt.

Nach Untersuchungen über die Sauerstoff- und Urandiffusion im UO_2 [1, 49, 53–57] ist bekannt, daß die Sauerstoffionen eine hohe Beweglichkeit im Urandioxid aufweisen. Aus Diffusionsmessungen mit O^{18} folgt ein fast lineares Ansteigen der Selbstdiffusion von Sauerstoff im UO_2 mit steigendem Überschußsauerstoff [1, 34, 53]. Für diesen Diffusionsvorgang wird beim UO_{2+x} ein Platzwechsel-Mechanismus [52, 54] angenommen. Dabei findet die gemeinsame Wanderung eines Gitter- und eines Zwischengitteratoms statt; während das Gitterion in eine benachbarte Zwischengitterposition überwechselt, nimmt das Zwischengitterion den freien Gitterplatz ein. Dieser Diffusionsmechanismus wird auch beim stöchiometrischen UO_2 vermutet, obwohl hier die Aktivierungsenergie für die Diffusion mehr als doppelt so hoch

liegt, wie beim UO_{2+x} , da die Diffusionsträger im Zwischengitter erst gebildet werden müssen. Man kann deshalb annehmen, daß die Geschwindigkeit der Reduktion des UO_{2+x} für $0 \leq x \leq 0,25$ zum stöchiometrischen UO_2 durch die hohe Sauerstoffbeweglichkeit bestimmt wird. Der gesamte Überschußsauerstoff diffundiert an die Oberfläche der Oxidkörner und reagiert hier mit dem Kohlenstoff unter CO_2 -Bildung; eine Gleichgewichtseinstellung wird durch die stete Entfernung des Kohlendioxids verhindert.

Das tetragonale U_3O_8 wird ebenfalls durch Sauerstoffdiffusion gebildet; es sollte also ein ähnlicher Sauerstoffabbau wie beim diskutierten UO_{2+x} ($x < 0,25$) erfolgen.

Beim U_3O_8 kann man folgenden Reduktionsvorgang vermuten: Durch Reaktion zwischen U_3O_8 und Kohlenstoff entstehen die niederen Oxide, die in der beschriebenen Weise in UO_2 überführt werden. Zu einem schnellen und vollständigen Reaktionsablauf sollte in diesem Fall ein homogenes Oxid-Kohlenstoff-Gemisch mit hohem Kohlenstoffgehalt erforderlich sein. Zur Klärung dieser Fragen wurden eine Reihe von Versuchen durchgeführt. Bevor die entsprechenden Ergebnisse diskutiert werden, soll kurz auf die Probenvorbereitung und die rechnerische Ermittlung der O/U-Kenngröße aus der Einwaage und dem gemessenen CO_2 -Gehalt eingegangen werden.

3.1. Probenvorbereitung und rechnerische Ermittlung des O/U-Verhältnisses

3.1.1. Zur Untersuchung der UO_{2+x} -Proben wurden die pulverförmigen Oxide mit 10 bzw. 50 Mol Graphitpulver (beide Korngröße $< 50 \mu$ Ø) versetzt, im Achatmörser homogenisiert (etwa 20 bis 25 min) und unter Verwendung eines Preßdruckes von 10 bzw. $12,5 \text{ t} \cdot \text{cm}^{-2}$ zu 250 mg-Pastillen ($20 \text{ mm} \times 2,8 \times 2,0 \text{ mm}$) verpreßt. Bei der O/U-Bestimmung im UO_{2+x} (mit $x < 0,667$) erfolgte die Homogenisierung in einer Glovebox unter Reinstargon.

3.1.2. Die Berechnung des x -Wertes im UO_{2+x} erfolgte nach der Beziehung

$$x = \frac{A}{B-A} \cdot F. \quad (6)$$

Hier bedeuten:

A = überstöchiometrischer Sauerstoffgehalt in mg (aus der gemessenen CO_2 -Menge errechnet).

B = UO_{2+x} -Gehalt im Uranoxid-Kohlenstoffpreßling in mg

$$F = \frac{\text{UO}_2}{\frac{1}{2}\text{O}_2} = 16,879.$$

3.1.3. Es wurde bereits darauf hingewiesen, daß bei der Reduktion des überstöchiometrischen Sauerstoffs unter verschiedenen Arbeitsbedingungen durch die Boudouard-Reaktion ein gewisser CO-Anteil entstehen kann. Eine Prüfung des Reaktionsablaufs erfolgte stets dadurch, daß bei der Bestimmung des O/U-Verhältnisses die Reduktion des UO_{2+x} mit und ohne Verwendung des Schütze-Reagenz durchgeführt wurde. Entsteht bei der Reaktion CO, liegt beim Arbeiten ohne das Oxydationsmittel der ermittelte x -Wert zu niedrig, da CO bei der coulometrischen Analyse nicht erfaßt wird. Im anderen Fall, d.h. bei Oxydation des gebildeten CO zum CO_2 wird dagegen ein zu hoher O/U-Wert erhalten. Eine Korrektur — im

folgenden am Beispiel dargestellt — führt zum tatsächlichen O/U-Verhältnis.

In einem UO_{2+x} wurden aus je 5 Einzelwerten folgende x -Werte bestimmt:

$$1. \text{ mit Schütze-Reagenz } x_{(m)} = 0,1232 \pm 0,00216$$

$$2. \text{ ohne Schütze-Reagenz } x_{(o)} = 0,1130 \pm 0,00112$$

$$\Delta x = 0,0102$$

Der wahre x -Wert ergibt sich dann aus $x_m - \frac{\Delta x}{2}$, im vorliegenden Fall zu $x = 0,1181 \pm 0,00242$. Die Standardabweichung ändert sich entsprechend dem Fehlerfortpflanzungsgesetz. Es sei noch vermerkt, daß bei Verwendung des Oxydationsmittels die Standardabweichung meistens ungünstiger war als beim Arbeiten ohne Schütze-Reagenz.

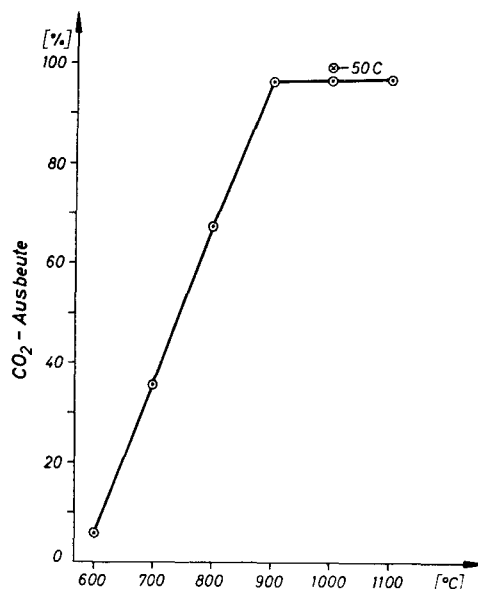


Abb. 3. CO_2 -Ausbeute als Funktion der Temperatur bei U_3O_8 -Reduktion mit Kohlenstoff [$\text{U}_3\text{O}_8 + 10\text{C}$ (bzw. 50C) $\rightleftharpoons 3\text{UO}_2 + \text{CO}_2 + 9\text{C}$]

3.2. Die Reduktion von U_3O_8 mit Kohlenstoff zum UO_2

Wird ein U_3O_8 -C-Gemisch bis auf etwa 1000°C erhitzt, so entstehen bei der Reduktion gem. Gl. (2) das stabile UO_2 und CO_2 . Der Reaktionsablauf hängt stark von der Temperatur ab, wie das Ergebnis in Abb. 3 zeigt. In dieser Abbildung ist die CO_2 -Ausbeute in Prozent als Funktion der Arbeitstemperatur dargestellt. Es handelt sich bei den eingezeichneten Meßpunkten jeweils um Mittelwerte aus 5 bis 6 Einzelmessungen. Wie immer wurde auch in dieser Versuchsreihe der Ofen bei einer Temperatur von 400°C über die Analysenprobe gefahren. Erst nach vollständiger H_2O -Abgabe der Probe (~ 10 min) erfolgte ein schrittweises Aufheizen bis zur angegebenen Temperatur. Bei Erreichen des CO_2 -Nullpegels war der jeweilige Versuch beendet. Aus dem Ergebnis in Abb. 3 wird deutlich, daß bei Verwendung von Preßgemischen mit einem Verhältnis von $\text{U}_3\text{O}_8:\text{C} = 1:10$ die gemessene CO_2 -Menge von 5,7% bei 600°C bis auf etwa 96,7% bei 900°C erstaunlicherweise fast linear mit der Temperatur ansteigt. Wird die Arbeitstemperatur weiter bis auf 1100°C erhöht, ändert sich der extrahierte CO_2 -Gehalt nur noch geringfügig. Obwohl U_3O_8 verwendet wurde, das in Luft bei 750°C bis zur Gewichtskonstanz geglüht worden war, das also in stöchiometrischer Zusammensetzung vorliegen

Tabelle 2

Versuchs- serie	$\text{UO}_{2+x}:\text{C}$	Preßdruck [t·cm ⁻²]	Aufheizdauer von 400° bis 1000° C (Gesamte Reaktionszeit) [min]	$x^a)$ im UO_{2+x}	σ	Tatsächliches O/U-Verhältnis	Bemerkungen
1	1:10	10	20 (30) 20 (20)	0,0932 (mit) ^{b)} 0,0931 (ohne) ^{b)}	$\pm 0,0019$ $\pm 0,0020$	$\text{UO}_{2,0932}$	
2	1:10	10	20 (30) 20 (20)	0,0960 (m) 0,0960 (o)	$\pm 0,0027$ $\pm 0,0019$	$\text{UO}_{2,0960}$	
3	1:10	10	20 (30) 20 (20)	0,0172 (m) 0,0170 (o)	$\pm 0,0034$ $\pm 0,0014$	$\text{UO}_{2,1071}$	
4	1:10	10	20 (30) 20 (20)	0,3345 (m) 0,3339 (o)	$\pm 0,0033$ $\pm 0,0021$	$\text{UO}_{2,3342}$	tetr. flz. ^{e)} $\beta\text{-U}_3\text{O}_7$; durch Oxy- dat. von UO_2 in Luft bei 200° C (1 h)
5a	1:10	10	20 (30) 20 (20)	0,3344 (m) 0,3344 (o)	$\pm 0,0028$ $\pm 0,0013$	$\text{UO}_{2,3344}$	tetr. flz. ^{e)} $\beta\text{-U}_3\text{O}_7$; durch Oxy- dat. von UO_2 in Luft bei 200° C (1 h)
5b	1:50	10	20 (40) 20 (30)	0,3576 (m) 0,3110 (o)	$\pm 0,0087$ $\pm 0,0137$	$\text{UO}_{2,3343}$	Probe 5
6a	1:10	10	20 (30) 20 (20)	0,4308 (m) 0,4119 (o)	$\pm 0,0047$ $\pm 0,0083$	$\text{UO}_{2,4214}$	n. Oxydationsmethode: $\text{UO}_{2,39}^{\text{e)}$ Oxidgemisch: kub. flz. ^{f)} - u. orthorhomb. U_3O_8 -Phase
6b	1:10	10	20 (30) 20 (20)	0,4332 (m) 0,4126 (o)	$\pm 0,0052$ $\pm 0,0093$	$\text{UO}_{2,4239}$	Wiederholung 6a (n. 10 Tagen)
7	1:10	12,5	5 (30) 5 (25)	0,1161 (m) 0,0942 (o)	$\pm 0,0026$ $\pm 0,0019$	$\text{UO}_{2,1052}$	
8	1:10	12,5	25 (35) 25 (25)	0,0785 (m) 0,0782 (o)	$\pm 0,0023$ $\pm 0,0012$	$\text{UO}_{2,0784}$	Volum. Bestg. nach Extraktion im Vakuum $\text{UO}_{2,085}$; $\text{UO}_{2,090}$; $\text{UO}_{2,089}^{\text{d)}$
9	1:10	12,5	20 (30) 20 (20)	0,1199 (m) 0,1186 (o)	$\pm 0,0026$ $\pm 0,0011$	$\text{UO}_{2,1193}$	n. Oxydationsmethode $\text{UO}_{2,117}$; $\text{UO}_{2,118}^{\text{c)}$
10	1:10	12,5	15 (25) 15 (20)	0,1232 (m) 0,1130 (o)	$\pm 0,0022$ $\pm 0,0011$	$\text{UO}_{2,1181}$	n. Oxydationsmethode $\text{UO}_{2,104}$; $\text{UO}_{2,102}$; $\text{UO}_{2,112}$

a) Mittelwert aus 5 Einzelbestimmungen.

b) m = mit, o = ohne Schütze-Reagenz.

c) Für die O/U-Bestimmung nach der Oxydationsmethode sage ich Herrn Dr. H. SCHÄFER, Fa. Nukem, verbindlichsten Dank

d) Herrn Dipl.-Chem. A. NAOUMIDIS, KFA, danke ich für diese Vergleichsmessungen.

e) tetr. flz. = tetragonal flächenzentriert.

f) kub. flz. = kubisch flächenzentriert.

sollte, betrug unter den vorliegenden Bedingungen die maximal registrierte CO_2 -Menge nur etwa 97 % der theoretisch erwarteten. Wurden dagegen U_3O_8 -Preßlinge mit 50 Äquivalenten Kohlenstoff eingesetzt, konnten bei einer Glühtemperatur von 1000° C 99,6 % CO_2 (Mittelwert aus 10 Einzelbestimmungen) gemessen werden. Diese Ergebnisse scheinen den Hinweis zu bestätigen, daß U_3O_8 beim Erhitzen auf > 800° C spontan Sauerstoff abspaltet [7], der in molekularer Form aus dem Preßgemisch entweicht, bevor eine Reaktion zum CO_2 bzw. CO einsetzt. Wird mit einem hohen C-Gehalt der Preßlinge gearbeitet, läßt sich dieser O_2 -Verlust weitgehend vermeiden. Es wurde bereits darauf hingewiesen, daß durch erhöhten Kohlenstoffeinsatz aufgrund der Boudouard-Reaktion die Tendenz der CO-Bildung gefördert wird. Obwohl die bei der Reduktion der U_3O_8 -haltigen Preßlinge angewandte Arbeitsweise (niedriger Preßdruck, langsame Aufheizung) nur zu geringer CO-Bildung führte (etwa 3 %), handelt es sich bei den in Abb. 3 dargestellten prozentualen CO_2 -Ausbeuten um korrigierte Werte (entsprechend Abschnitt 3.13).

3.3. Ergebnisse der O/U-Bestimmung im UO_{2+x} ($0 \leq x \leq 0,45$)

In Tabelle 2 sind die Ergebnisse der O/U-Kenngröße einer Reihe von untersuchten UO_{2+x} -Proben

($0 \leq x \leq 0,45$) zusammengestellt. Zur Bestimmung einiger Parameter, wie Preßdruck, Aufheizgeschwindigkeit und Kohlenstoffüberschuß auf das O/U-Verhältnis wurden sämtliche Versuchsserien mit und ohne Schütze-Oxydationsreagenz durchgeführt. Bei den x -Werten handelt es sich um Mittelwerte aus je fünf Einzelmessungen. Bei allen Serien lag im Preßgemisch ein Oxid: C-Verhältnis wie 1:10 vor, sieht man von der Versuchsprobe 5b ab, bei der wir 50 Äquivalente Kohlenstoff einsetzten. Der Preßdruck betrug für die Serien 1–6 $10 \text{ t} \cdot \text{cm}^{-2}$ und bei den Proben 7–10 $12,5 \text{ t} \cdot \text{cm}^{-2}$. In den meisten Fällen wurde 20 min lang aufgeheizt. War beim Arbeiten ohne Schütze-Reagenz die Reduktion nach dieser Zeit bereits beendet, wurde durch Verwendung des Oxydationsmittels die Gesamtanalysendauer im Mittel um 10 min verlängert.

Da bei der Reduktion von UO_{2+x} -Proben mit kleinen x -Werten ($x < 0,20$) ein der Reduktion des U_3O_8 (Abb. 3) ähnlicher Verlauf der CO_2 -Ausbeute in Abhängigkeit von der Temperatur zu beobachten ist, soll in späteren Untersuchungen der Abbau des überstöchiometrischen Sauerstoffs näher verfolgt werden.

Wie die anhand der ersten drei überstöchiometrischen Urandioxidproben erhaltenen Ergebnisse zeigen, wurde mit und ohne Oxydationsmittel dasselbe O/U-Verhältnis gefunden. Aufgrund röntgendiffraktometrischer Ergebnisse handelte es sich bei den Oxiden 4 und

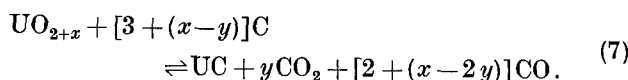
5 um tetragonales $\beta\text{-U}_3\text{O}_7(\text{UO}_{2,33})$, das durch einstündige Oxydation aus UO_2 in Luft bei 200°C erhalten wurde. Das coulometrisch bestimmte O/U-Verhältnis entspricht erstaunlich genau der theoretischen Zusammensetzung des $\beta\text{-U}_3\text{O}_7$. Bei den bisher diskutierten Ergebnissen der Versuchsserien 1–5a ist eine Beeinflussung der x -Werte durch die Boudouard-Reaktion nicht zu beobachten. Als Folge des hohen Kohlenstoffgehaltes wird dieser Einfluß aber bei Probe 5b besonders deutlich, wie die x -Werte mit und ohne Schütze-Reagenz sowie die ungünstigen Standardabweichungen zeigen. Zusätzlich trat eine Verlängerung der Reaktionszeiten ein. Bemerkenswert ist, daß das hier ermittelte O/U-Verhältnis trotzdem genau dem Wert der Vergleichsprobe 5a entspricht.

Aufgrund der Röntgendaten handelt es sich bei Probe 6 um ein Oxidgemisch mit einer kub. flz. Phase und orthorhombischem U_3O_8 . Wie oben ausgeführt, scheint der Reduktionsprozeß zum $\text{UO}_{2,0}$ beim Vorliegen von U_3O_8 über die Zwischenbildung niedriger Oxide zu erfolgen, denn obwohl die gleichen Arbeitsbedingungen wie für die UO_{2+x} -Proben (Nr. 1–5a) eingehalten wurden, entstanden bei der Reduktion dieses Oxidgemischs CO-Anteile. Die Versuchsserie 6a wurde nach 10 Tagen wiederholt. Das Ergebnis liegt innerhalb der Fehlergenauigkeit.

Zum Erreichen eines vollständigen Reaktionsablaufs bei der Herstellung von UC nach dem Oxidverfahren [s. Gl. (7)] sind dichte und mechanisch stabile Preßlinge Voraussetzung. Durch Verwendung eines Preßdruckes von $10\text{--}12\text{ t}\cdot\text{cm}^{-2}$ wurde diese Forderung erfüllt. Die Bestimmung des O/U-Verhältnisses muß dann, wie die Ergebnisse der Serien 7–10 zeigen, unter den gleichen Bedingungen erfolgen, da sich im dicht gepreßten Material die Boudouard-Reaktion nicht vollständig ausschließen läßt. Das gilt vor allem bei hoher Aufheizgeschwindigkeit, wie die x -Werte im Versuch 7 beweisen. Wird dagegen — wie beim Oxid 8 — sehr langsam aufgeheizt, ist die CO-Bildung vernachlässigbar. Zum Vergleich wurde der Reduktionsprozeß mit Preßlingen dieser Serie im Vakuum in einer Mikrosievert-Apparatur durchgeführt und aus dem zwischen 400 und 1000°C extrahierten Volumen das O/U-Verhältnis bestimmt. Wie das Ergebnis zeigt, führt diese Arbeitsweise gegenüber der coulometrischen Methode zu einem geringfügig höheren Wert. Da beim volumetrischen Verfahren sämtliche gasförmigen Anteile miterfaßt werden, ist der geringe Mehrbefund verständlich. Bei den Proben 9 und 10 wurde das O/U-Verhältnis zusätzlich mit Hilfe der Oxydationsmethode bestimmt. Hier liegen dagegen die gewichtsanalytisch bestimmten Werte niedriger als die vergleichbaren Daten, die auf coulometrischem Wege ermittelt wurden. Die Beobachtungen von STEEB [8] bestätigen, daß die gravimetrische Methode zu geringe O/U-Werte liefert.

Zusammenfassend läßt sich feststellen, daß die coulometrische Methode eine genaue Bestimmung des O/U-Verhältnisses ermöglicht. Daneben ist sie besonders bei der Herstellung von stöchiometrischen Uran-carbiden nach dem Oxidverfahren von Interesse. Unter für alle Proben gleichen Arbeitsbedingungen lassen sich durch Ermittlung der erforderlichen Kohlenstoffmengen gemäß Gl. (7) Einflüsse durch die Boudouard-

Reaktion vollständig ausschalten.



Die Röntgenbeugung bestätigt, daß unter den verwendeten Bedingungen die Reduktion der eingesetzten Oxide mit Kohlenstoff unabhängig von ihrem O/U-Verhältnis stets zum stöchiometrischen $\text{UO}_{2,0}$ führt.

Meinen Mitarbeitern, Herrn W. JÜNGEN und Herrn H. RIESEL danke ich für die exakte Durchführung der experimentellen Untersuchungen.

Literatur. [1] BELLE, J.: Uranium dioxide; Properties and nuclear applications. Naval Reactors, US-AEC (1961). — [2] Thermodynamic and transport properties of uranium dioxide and related phases. IAEA, Techn. Reports Series No. 39, Wien 1965. — [3] RUNNALLS, O. J. C.: *Nucleonics* **17**, 104 (1959). — [4] WATSON, L. C.: CRL-45 (1957) and TID-7546, p. 384 (1958). — [5] HOEKSTRA, H. R., and S. SIEGEL: *Proc. 1. UN-Conf. Genf*, vol. 7, p. 394 (1956). — [6] MURRAY, P., S. F. PUGH, and J. WILLIAMS: TID-7546, p. 432 (1958). — [7] MATZKE, H., u. R. LINDNER: *Atomkernenergie* **9**, 2 (1964). — [8] STEEB, S.: *Z. Metallk.* **55**, 445 (1964). — [9] ARONSON, S., and J. C. CLAYTON: *J. Inorg. & Nuclear Chem.* **7**, 384 (1958). — [10] ARONSON, S., R. B. ROOF, and J. BELLE: *J. Chem. Phys.* **27**, 137 (1957). — [11] FARR, J. D., E. J. HUBER jr., E. L. HEAD, and C. E. HOLLEY jr.: *J. Phys. Chem.* **63**, 1455 (1959). — [12] HIMMELSTEIN, P., B. LIEBMANN u. L. SCHÄFER: 4. Plansee Seminar, Reutte, S. 294. Wien: Springer 1961. — [13] HIMMELSTEIN, P., B. LIEBMANN u. L. SCHÄFER: *Ber. deut. keram. Ges.* **40**, 143 (1963). — [14] PERIO, P.: *Bull. soc. chim. France* **20**, 256 (1953). — [15] PERIO, P.: *Doctoral Diss., University of Paris* 1955. — [16] OSIKA, L. M.: KAPL-M-IMO-3 (1959). — [17] ACKERMANN, R. J.: ANL-5482 (1955). — [18] BURDESE, A.: *Gazz. chim. ital.* **89**, 718 (1959). — [19] ROBERTS, L. E. J., L. E. RUSSEL, A. G. ADWICK, A. J. WALTER, and M. H. RAND: *Proc. 2. UN-Conf. Genf*, vol. 28, p. 215 (1958). — [20] SCHANER, B. E.: *J. Nucl. Mat.* **2**, 110 (1960). — [21] YOUNG, W. A., L. LYNDY, J. S. MOHL, and G. G. LIBOWITZ: NAA-SR-6765 (1962). — [22] ŠUŠIĆ, M.: *Rec. trav. inst. recherches structure matière (Belgrade)*, No. 28 1953. — [23] ROBERTS, L. E. J., and J. WALTER: AERE-R-3345 (1960). — [24] MILLER, C. F., U. MERTEN, and J. T. PORTER: GA-1896 (1961). — [25] LINDNER, R., u. H. J. MATZKE: *Z. Naturforsch.* **14a**, 582 (1959). — [26] BRIGHT, N. F. H., L. G. RIPLEY, J. F. ROWLAND, and R. H. LAKE: MD-207 (1956). — [27] STONHILL, L. G.: *Can. J. Chem.* **37**, 454 (1959). — [28] RÖLLIG, H. E.: *Berichte über die II. Int. pulvermetallurg. Tagg., Eisenach*, S. 169. Berlin: Akademie-Verlag 1962. — [29] Private Mitteilung Dr. H. SCHÄFER, NUKEM — 10. 7. 1964. — [30] ROBERTS, L. E. J., and E. A. HARPER: AERE — C/R-885 (1952). — [31] KATZ, J. J., and G. T. SEABORG: *The chemistry of the actinide elements*, p. 140. New York: John Wiley & Sons 1957. — [32] BURD, R. M., and G. W. GOWARD: WAPD-205 (1959). — [33] SHAPIRO, Z. M.: WAPD-PMM-167 (1957). — [34] KELLEY, M. T., H. C. JONES, and D. J. FISHER: *Anal. Chem.* **31**, 488, 956 (1959). — [35] MOTIJIMA, K., and A. HOSHINO: *J. Atomic Energy Soc. Japan* **2**, 1 (1960). — [36] KUBOTA, H.: *Anal. Chem.* **32**, 6, 610 (1960). — [37] ARONSEN, S. H., R. W. BRAGDON, C. L. FRENCH, and G. L. MARTIN: US-AEC-MDDC-1435 (1947). — [38] TISHKOFF, G. H.: US-AEC-D-2005 (1954). — [39] SIMMLER, J. R.: US-AEC — NYO-5218 (1948). — [40] MINCZEWSKI, J., R. PRZYTYCKA, and L. KOHMANN: *Chem. Anal. (Warsaw)* **3**, 27 (1958). — [41] STROMATT, R. W., and R. E. CONNALLY: *Anal. Chem.* **33**, 345 (1961). — [42] BOYD, C. M., and O. MENTIS: *Anal. Chem.* **33**, 1016 (1961). — [43] SACHSE, H. B.: *Anal. Chem.* **32**, 4, 529 (1960). — [44] HOEKSTRA, H. R., and I. I. KATZ: *Anal. Chem.* **25**, 1608 (1953). — [45] ABRESCH, K., u. H. LEMM: *Arch. Eisenhüttenw.* **30**, 1 (1959). — [46] ABRESCH, K., u. H. LEMM: *Arch. Eisenhüttenw.* **35**, 1059 (1964). — [47] NICKEL, H., J. ROTTMANN, H. J. STÖCKER u. A. KÖSTER-PFLUGMACHER: *Z. anal. Chem.* **209**, 226 (1965). — [48] NICKEL, H., J. ROTTMANN, H. J. STÖCKER, A. NAOUMIDIS u. A. KÖSTER-PFLUGMACHER: *Z. anal. Chem.* **221**, 206 (1966). — [49] LAWRENCE, J. J., and D. J. O'CONNOR: *J. Nucl. Mat.* **4**, 79 (1961). — [50] LOVELL, G. H. B.:

New nuclear materials including non-metallic fuels, vol. 1, p. 507. IAEA, Vienna 1963. — [51] ATODA, T., M. KOBAYASHI, Y. SASA, Y. TAKAHASHI, and I. HIGASHI: Carbides in nuclear energy, vol. 2, p. 496. London: Macmillan & Co. 1964. — [52] BELLE, J., A. B. AUSKERN, W. A. BOSTROM, and F. S. SUSKO: WAPD-T-1155 (1960). — [53] AUSKERN, A. B., and J. BELLE: J. Nucl. Mat. **3**, 267 (1961). — [54] ROBERTS, L. E. J.: Discussions Faraday Soc. No. 23, 156 (1957). —

[55] AUSKERN, A. B., and J. BELLE: J. Nucl. Mat. **3**, 311 (1961). — [56] LINDNER, R., u. F. SCHMITZ: Z. Naturforsch. **16a**, 1373 (1961). — [57] McNAMARA, P.: Thesis, London 1963.

Dr. H. NICKEL
Kernforschungsanlage Jülich
Arbeitsgruppe: Institut für Reaktorwerkstoffe
517 Jülich, Kernforschungsgelände